

**MANUFACTURE OF POLARIZING ELEMENT**

**Patent number:** JP54016575  
**Publication date:** 1979-02-07  
**Inventor:** NOOMAN UIRIAMU SHIYURAA  
**Applicant:** POLAROID CORP  
**Classification:**  
- international: B29D7/24; D06P3/58; G02B5/30  
- european:  
**Application number:** JP19780078504 19780628  
**Priority number(s):** US19770810996 19770629

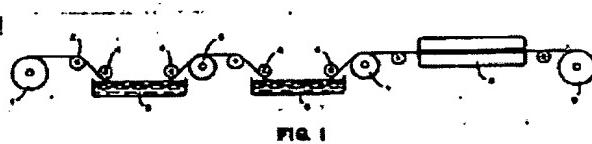
**Also published as:**  
EP0000209 (A1)  
EP0000209 (B1)  
IT1097458 (B)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP54016575

Abstract of corresponding document: **EP0000209**

A visible range light polariser with an iodine stained polyvinyl-alcohol film is prepared by treating the previously oriented and stained film with a borating solution containing a high level of potassium iodide. The insufficient red light dichroism resulting from this treatment can be avoided by incorporating zinc ions into the polariser after staining.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特許出願公開  
昭54—16575

⑬Int. Cl.<sup>2</sup>  
D 06 P 3/58  
B 29 D 7/24  
G 02 B 5/30

識別記号  
101

⑭日本分類  
25(5) K 2  
104 A 6  
25(5) K 411

厅内整理番号  
6859-4H  
7327-4F  
7348-2H

⑮公開 昭和54年(1979)2月7日  
発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑯偏光素子の製造方法

⑰特 願 昭53—78504  
⑱出 願 昭53(1978)6月28日  
優先権主張 ⑲1977年6月29日⑳アメリカ国  
(U.S.)⑳810996  
㉑發明者 ノーマン・ウイリアム・シュラ

アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州レキシントン・デックスタ  
ー・ロード49  
㉒出願人 ポラロイド・コーポレーション  
アメリカ合衆国マサチューセツ  
ツ州ケンブリッジ・テクノロジ  
イ・スクエア549  
㉓代理人 弁理士 浅村皓 外4名

明細書

1.発明の名称

偏光素子の製造方法

2.特許請求の範囲

- (1) ポリビニルアルコールのフィルムを単軸方向に延伸し、この延伸したフィルムをヨウ素浴液で着色し、加熱劣化に対して偏光子による赤色光の吸収を安定化させて有効な感光の垂れイオンを含む水浴液で前記着色フィルムを処理することを特徴とする偏光素子の製造方法。
- (2) 帝色したフィルムをホウ酸水浴液で処理する特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (3) 上記ホウ酸浴液がさらにヨウ化カリウムを含有する特許請求の範囲第2項に記載の方法。
- (4) 上記ホウ酸浴液に上記垂れイオンを含有する特許請求の範囲第2項に記載の方法。
- (5) 上記垂れイオンが上記浴液中に塩化垂れを溶解することから由来する特許請求の範囲第4項に記載の方法。
- (6) 上記着色フィルムを上記垂れを含有するホウ

酸エステル化浴液で処理する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

- (7) 上記垂れ含有の上記ホウ酸エステル化浴液中に、更にヨウ化カリウムを含有する特許請求の範囲第6項に記載の方法。
- (8) 上記ホウ酸エステル化浴液がホウ酸からなる特許請求の範囲第7項に記載の方法。
- (9) 单軸方向に延伸されヨウ素で着色したポリビニルアルコールのフィルムからなる偏光シートについて、上記フィルムがヨウ素で着色されたのち、吸収された垂れイオンを、上記偏光子による赤色光の吸収が加熱劣化に対して安定化されるような濃度に含有することを特徴とする偏光シート。
- (10) 更に上記ポリビニルアルコールとホウ酸の復合物を含有する特許請求の範囲第9項の偏光子。
- (11) 更にヨウ化カリウムを含有する特許請求の範囲第9項の偏光子。
- (12) 更にヨウ化カリウムを含有する特許請求の範囲第10項の偏光子。

3.発明の詳細な説明

本発明は偏光素子の製造方法に関する。

直線光偏光子は一般に伝達媒質の異方性特性により、一定の電磁輻射ベクトルに沿つて振動している輻射線を選択的に通過させ、別の電磁輻射ベクトルに沿つて振動している電磁輻射線を吸収する性質によるものである。二色性偏光子は吸収性的な直線偏光子である。即ちそれはそれらの吸光能力を入射する光波を吸収するベクトル的異方性に負うものである。二色性媒質に入つた光は高、低二つの異なる吸収係数に遭遇する。出て来る光は主として吸収の方向へ振動する。

最も広く用いられているタイプの合成偏光子は、それは本発明の指向している偏光子でもあるが、ポリビニルアルコール-ヨウ素の複合した偏光子である。それはポリビニルアルコール内に含有された網状ポリ塩化物からなる。ポリビニルアルコールのマトリックスを同一方向に配向することにより、吸収体の連絡モーメントもそのように配向され、このものは視覚上と二色性となる。

ポリビニルアルコールフィルム偏光子は一般に

特開昭54-16575(2)

プラスチック支持体を含み、それは適当な非芳香性の材料であれば何でも良いが、好ましくはセルローズ・アセテート・プレートである。支持体はフィルムの寸法的安定性を与えると共に、カバー又は保護被素として役立つ。勿論それは透明でなければならない。

ポリビニルアルコールを延伸し、次にヨウ素を含有する二色性の着色剤で染色することを含むヨウ素で着色された二色性偏光子の製造は良く知られており、例えば1941年4月8日付で特許されたエドウインH.ランドの米国特許第2237567号に開示されている。その特許に従えば、先ずポリビニルアルコールの圧型シート又はフィルムをまずこの物質の水溶液から造ること、そして乾燥された圧型シートはそれから延伸により伸長させることの出来る温度迄、好ましくは過熱空気風中で加熱することが開示されている。更にその特許中には延伸されたシートは上述のように支持体のシートに結合してもよいことも開示されている。そして延伸されたシートは冷却後、その片面或は

両面に着色剤が適用できることも開示されている。

このあと1945年5月15日付でアレキサンダートーマスに対して特許された米国特許第2,375,963号にはヨウ素着色した偏光子の製造工程において、ヨウ素着色ののち延伸することを本質的に特徴とする改良法が記載されている。これは未結合のヨウ素を除き、より安定な製品を造る結果となる。

上記偏光素子における大きな改良が、1950年1月28日付でマークヘイマンジュニア等に特許された米国再特許第2,529,717号中に説明されている。それはヨウ素着色されたポリビニルアルコール光偏光子の上に保護被表面を含むことを特徴とするものである。その表面の層はポリビニルアルコールのエステルからなり、そのエステルは多塩基酸又はその誘導体のエステルである。詳しく言えば無機の多塩基酸であり、更に詳しく言えばホウ酸である。それによつてポリビニルアルコール-ポリビニルポレートの混成物(hybrid)の形態を提供する。このホウ酸エステル化

(boration)工程は光偏光子に対して単に熱だけでなく湿分及び紫外線に対する安定性を著しく向上するものとして開示されている。これは着色された偏光素子をホウ酸溶液で処理することによって造成される。明らかに、光偏光子の表面に生成したエステルは正ホウ酸ポリビニルであると信じられている。エステル化反応は分子の配向度の若干の減少と反応した層の着色剤のロスを伴ふ。これは又シートの二色性の低下と、入射光の5ないし10%までの高い程度透過させる性質劣化の原因となる。シートの主色も又青色の方向へ変化する。即ちシートはその全体的な青色の吸収効率の低いものとなる。

青二色性吸収の減少、即ちホウ酸エステル化された偏光子の着色化は、ホウ酸溶液によつて穿透されるシート表面層の多くからヨウ素を除去することによつて防止することが出来る。このヨウ素を除去する方法の一つはヨウ素着色の後、ホウ酸溶液処理の前にシートを水で洗うことである。青色吸収の損失を避けるための優れた手法はホウ酸

エステル化溶液中に高水準のヨウ化カリウムを混入することである。明かにこれは青色吸収の原色となるジ発色団 (dichromophore) を強化する。前記材料がホウ酸エスチル化され、乾燥された後、すぐれた青色ジ発色団の安定性と高水準の青色吸収が保たれる。然しながら加熱によつて赤色光の吸収における減少を来たす重大な不安定性が加熱時に起こり、これによつて重大な“赤色偏光”が生ずるが、これは二枚のこのようないずれ光子が交叉する位置にある場合に特に顕著である。“赤色偏光”は全く顕著であり、スペクトルの低い方の端、即ち青色の端において低い光漏洩を伴う偏光子の場合に特に顕著である。

本発明により、塩化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硫酸鉄などのようないずれ光子の中へ添加することにより、先行技術のヨウ素着色をしたポリビニルアルコール偏光子の上記“赤色偏光”問題は実質的に除去される。安定化塩は好ましくは塩化亜鉛からなり、そしてホウ酸エステル化溶液中に適用される。

#### 発色団の加熱時の劣化を阻止する。

本発明者は塩化亜鉛はヨウ素着色の偏光子の製造におけるレドックスシステムに用いられて来たこと、そしてこのような使用は1945年8月31日付でエドワインH.ランドに対して特許された米国特許第2,328,219号に記載されていることを知っている。ランドの方法はセロハンシートをヨード着色剤と接触させる前にヨウ化カリウムと塩化亜鉛からなる溶液中に浸漬することを述べている。換言すれば、先行技術の偏光子の製造における塩化亜鉛の使用は本発明で要求されるようなヨード着色の後ではなくて、着色の前になされている。本発明によつて達成される結果と上述の米国特許第2,328,219号、即ち塩化亜鉛を着色剤のシートに加えない方法で達成される結果とを識別するために、本発明はヨウ素着色浴中に塩化亜鉛を含む実験を行い、得られた結果及びこれらの結果と本発明で達成された結果との相違について以下に論ずる。

一般に本発明の偏光子の製造においては厚さ

特開昭54-16575(3)

及び水分安定性の付与の外、ホウ酸溶液はシートの処理中にヨウ素着色が除かれるのを防止することも判つた。若しヨウ素着色した材料が単にヨウ化カリウムと塩化亜鉛だけで、ホウ酸を含まない溶液で処理されるとときは、活性のヨウ素の多くは除かれることが判明した。

ポリビニルアルコールとヨウ素によつて生成する二色性複合物は色々な綫長の同族体、例えば三ヨウ化物、五ヨウ化物等において生ずる。吸収ピークのスペクトル的な位置はジ発色団の綫長によるから、可視領域の色々な部分について最高の効率を生ずる長短の組の単位の最適の相対濃度があることが判る。

偏光子中の亜鉛イオンの存在が赤色吸収の原因となるジ発色団の加熱時の劣化を減少させることは理論づけられる。この二色性赤の劣化は青色吸収の原因となるジ発色団と協力して作用するヨウ化カリウムによつて明かに増加する。従つて亜鉛イオンは本発明のヨウ素着色偏光子の赤色吸収を明かに安定化し、又このようないずれ光子の吸収原因となるジ

0.038ないし0.051mmのポリビニルアルコールのシートをこの分野で良く知られた手法によつて正常の寸法の3.5ないし4倍に同一方向に延伸する。延伸されたポリビニルアルコールのシートを厚さ0.127ないし0.345mmのセルローズアセテートブチレートの層の片面にラミネートする。このセルローズアセテートブチレートシートは延伸したポリビニルアルコールにラミネートされた面と反対の面を例えば米国特許第3,097,106号に開示されていふような傷のつき無いコーティングをしても良い。セルローズアセテートブチレートはポリビニルアルコールのシートにこの分野で知られた適当な方法でラミネートすることが出来るが、特に何らかの適当な接着剤、好ましくはポリビニルアルコールの溶液からなる接着剤によりラミネートすることが出来る。更にセルローズアセテートブチレート材料は両方性の染料類を含んでも良く、それは偏光子等に色をつけるような美容的機能をあたえる。

延伸されたポリビニルアルコールの露出した面

は、次にヨウ素着色浴の表面を通過されるが、本質的にその表面に沿つて浮流する。この浴は好ましくはヨウ素、ヨウ化カリウム及び水の混合物であつて、更にくわしくは後に記載する。過剰のヨウ素着色剤はふきとつて、それからシートはヨウ化カリウム、ホウ酸、塩化亜鉛及び水を含有するホウ酸エステル化組成物上に浮べられる。次に試きとり、乾燥、強付けをして、もう一枚のセルローズアセテートブチレートのシートにラミネートされて偏光子の両面全部を保護する。

第1図は本発明の方法の説明図である。

第2図は「赤色・偏光「安定化用塩即ちヨウ化カリウムを含まないホウ酸エステル化浴液を通過した、ヨウ素着色光偏光子の波長に対する光学密度の関係をグラフとして示す図である。

第3図は第2図に類似しており、ホウ酸エステル化浴液中に塩化亜鉛のみを添加したときのヨウ素着色光偏光子の光学密度を波長の函数として描いた図である。

第4図は第3図のように、ホウ酸エステル化浴

特開昭54-16575(4)

液中にヨウ化カリウムのみを添加したときのヨウ素着色光偏光子の光学密度を波長の函数としてグラフに描いて示す図である。

第5図はホウ酸エステル化浴液にヨウ化カリウムと塩化亜鉛の両者を添加したときの本発明の偏光子の光学密度を波長の函数としてグラフに描いて示す図である。

第6図はヨウ素浴中に塩化亜鉛を加え、一方ホウ酸エステル化浴液中にはヨウ化カリウムだけが存在するときのヨウ素着色光偏光子の光学密度を波長の函数としてグラフに描いて示す図である。

厚さ約1.5ミルのポリビニルアルコールのフィルムを原形寸法の3.6倍に半轴方向に延伸した。次いで延伸したシートは米国特許第3,097,106号に記載の方法に従つてポリエチレングリコールジメチルアクリレートのフィルムが上にコートングされたセルローズアセテートブチレートのシートにラミネートされる。セルローズアセテートブチレートは適当な接着剤、例えばポリビニルアルコール、メタノール、交サ結合剤及び水からなる

接着剤で、好ましくは厚み0.3~1mmに上記偏光子にラミネートされる。

さて第1図について言えば、ラミネートされ延ばされたポリビニルアルコール・セルローズアセテートブチレート材料のロール1は適当なロール2の上を導かれてヨウ素着色浴3の表面を横切つて引張られる。ポリビニルアルコールの層は浴の表面と接触するが、上層のセルローズアセテートブチレートは一般に浴面に接触しないよう保たれる。ロール4は単なるガイドロールであつて浴の表面に層を浮べる働きをするものではない。ヨウ素着色剤の組成はヨウ素、ヨウ化カリウムと水であつて、好ましくは重量比で1/1.582/3.28である。浴の温度は35°Cに保たれ、浴の表面を通過するウェツプの任意の点の滞留時間は約1.5秒である。ウェツプは浴をはなると、單に逆つたタオルに過ぎないワイヤー5を通つて浴6に向い、そこでは浴3における処理と同様に、ヨウ化カリウム、ホウ酸、塩化亜鉛及び水が、好ましくは重量比で1.95/1.25/1/2.567からな

るホウ酸エステル化組成物の表面を牽引される。ホウ酸エステル化浴の温度は約165°Fであり、ウェツプの任意の点の滞留時間は25/6ないし30秒である。この浴をけなれるとウェツプは第二の試きとり箇所7に接触する、それは好ましくはその外側にタオルを巻きつけロールの内側から真空をかけられるような孔開きロールである。ロールの底面を保たせるために、その外側には静かに水をスプレーする。ウェツプは試きとり乾燥をされたあと炉8に向いそこで約94°Cの空気流にさらして乾燥したあとで再び巻きとられる。

二つの浴の処方の変更以外は本質的に上記に従つて造られた偏光材の試料を偏光子の熱安定性を測定するために乾燥状態で75°Cに1.5時間さらした。以下の実施例において、色々な偏光子を比較した。特に可視スペクトルの光学密度について図表の第2から第6迄に示した。これは本発明の偏光子が先行技術の偏光子及び先行技術の手法の変形に従つて造られた偏光子の何れよりも良いをく優れてることを示している。

## 実施例 1

以下の変更をした第1図に従する配慮した方法に従つて偏光素子を製造した：

フィルム1 このフィルムはヨウ素及びヨウ化カリウムを含む第1浴とヨウ化カリウムと塩化亜鉛の両者を除外した第2浴にさらされた。従つて第1浴はヨウ素、ヨウ化カリウム及び水が重量比で $1 / 1.5.8.2 / 3.2.8$ からなり、第2浴はホウ酸及び水が重量比で $1 / 2.0.5.4$ からなる。

フィルム2は第1浴はフィルム1と同様にヨウ素、ヨウ化カリウム及び水が重量比で $1 / 1.5.8.2 / 3.2.8$ からなり、第2浴はホウ酸、塩化亜鉛及び水が重量比で $1.2.5 / 1 / 2.5.6.7$ からなる浴を用いて製造された。

フィルム3は第1浴は前二者と同様にヨウ素、ヨウ化カリウム及び水を重量比で $1 / 1.5.8.2 / 3.2.8$ 含み、第2浴はホウ酸、ヨウ化カリウム及び水を重量比で $1 / 1.5.6 / 2.0.5.4$ 含むもので造られた。

フィルム4は前三者と同様を、ヨウ素、ヨウ化

とした曲線は試料偏光子の透過軸が分光光度計の偏光子の偏光軸と平行した時の試料偏光子の光学密度に関するものである。

はじめに第2図について言えば、加熱前及び加熱後の両曲線はその交叉位置において有意な青色偏光を示していくことが明確である。このことは塩化亜鉛が本発明がその達成を意図した効果である赤色領域における偏光子の光学密度を有意に上昇させたことが明確であることを除外すれば第3図の曲線に因しても異常である。

さて第4図を見てみよう、ヨウ化カリウムの存在は加熱前及び加熱後の両偏光子の青色偏光を実質的に消去した。然しながら赤色吸收は第3図に挙げられているものよりも低い。

本発明の好ましい偏光子の波長对光学密度を表す第5図は、ホウ酸化溶液中にヨウ化カリウムと共に塩化亜鉛を含むことにより“青色偏光”は実質的に減少し、又赤色反応即ち“赤色偏光”的減少が最高になることを示している。特に第4図の偏光子の光学密度が $7.5.0 \text{ mm}$ において $1$ 以下で

特開昭54-16575(5)

カリウム及び水を重量比で $1 / 1.5.8.2 / 3.2.8$ 含む第1浴とホウ酸、ヨウ化カリウム、塩化亜鉛及び水を重量比で $1.2.5 / 1.9.5 / 1 / 2.5.6.7$ を含む第2浴にさらされた。

フィルム5はヨウ素、ヨウ化カリウム、塩化亜鉛及び水が重量比で $1 / 1.5.8.2 / 1.2 / 3.2.8$ からなる第1浴とホウ酸、ヨウ化カリウム及び水を重量比で $1 / 1.5.6 / 2.0.5.4$ を含む第2浴にさらされた。

それぞれのフィルムは乾燥したあと、試料を乾燥状態で $7.5^\circ\text{C}$ に $1.5$ 時間さらし、さらされた試料はカーリー(Cary) 14型分光光度計にかけて偏光子の光学密度を波長の函数として測定した。それぞれの光学密度は第2図から第6図迄の凹表に示した。各図において、実線は試料を $7.5^\circ\text{C}$ に $1.5$ 時間さらす前の試料の光学密度を表はし、破綻は $7.5^\circ\text{C}$ に $1.5$ 時間さらした後の試料のそれを示す。 $d_x$  の表示をした曲線は試料偏光子の透過軸と分光光度計の偏光子の偏光軸が直交した時に得られた光学密度に関するもので、 $d_y$  の表示

あるのに、第5図の偏光子の光学密度が $1.5$ 以上であることに注目されたい。

第6図の曲線は亜鉛イオンを加えたときに相違をおこすことを明確に示している。亜鉛イオンはヨウ素青色偏光子の製造中のどこかに適用されるだけでは不充分であり、それはヨウ素青色工程に次いで適用されなければならない。例えば第6図と第4図を比較すれば、この二つの曲線の相似性に気がつかざるを得ない。熱安定化処理のあとのそれらは実験に殆んど同様である。このことから結論されることは、亜鉛イオンは着色剤中に存在するときは偏光子の光学的応答に大きな影響をもたないことである。若しあるとすれば、それは青色吸收を低下することである。

本発明により過めて効率の高い偏光素子が製造され、それは一般的な場合だけではなく特殊な場合に有用性を見出した。そこでは交叉位置に於て絶対的な消光にできるだけ近い情況が必要とされ、たとえば潜在的に目に有害を極端に薄く可視光線に急にさらされる熔接工その他によつて用いられ

る遮光眼鏡におけるような場合である。

上記の製品及び製造法は本発明の特許請求に記載の範囲を逸脱することなく或る種の変更をなし得るものであるから、以上の記載に含まれている、或は添付の図面に示されているすべての事項は例示として説明されたものであり、それに制約される意味と解釈されるべきではない。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法の説明図である。

第2図は“赤色・偏光”安定化用塩酸ヨウ化カリウムを含まないホウ酸エスチル化溶液を通過した、ヨウ素着色光偏光子の波長に対する光学密度の関係をグラフとして示す図である。

第3図は第2図に類似しており、ホウ酸エスチル化溶液中に塩酸ヨウ化カリウムのみを添加したときのヨウ素着色光偏光子の光学密度を波長の函数として描いた図である。

第4図は第3図のように、ホウ酸エスチル化溶液中にヨウ化カリウムのみを添加したときのヨウ素着色光偏光子の光学密度を波長の函数としてグラ

フに描いて示す図である。

第5図はホウ酸エスチル化溶液にヨウ化カリウムと塩酸ヨウ化カリウムの両者を添加したときの本発明の偏光子の光学密度を波長の函数としてグラフに描いて示す図である。

第6図はヨウ素浴中に塩酸ヨウ化カリウムだけが存在するときのヨウ素着色光偏光子の光学密度を波長の函数としてグラフに描いて示す図である。

代理人 横村皓

外4名

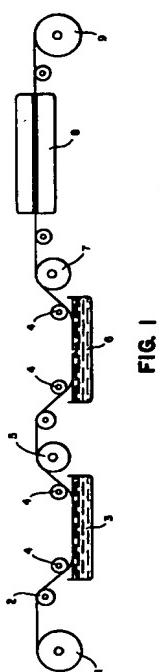


FIG. 1

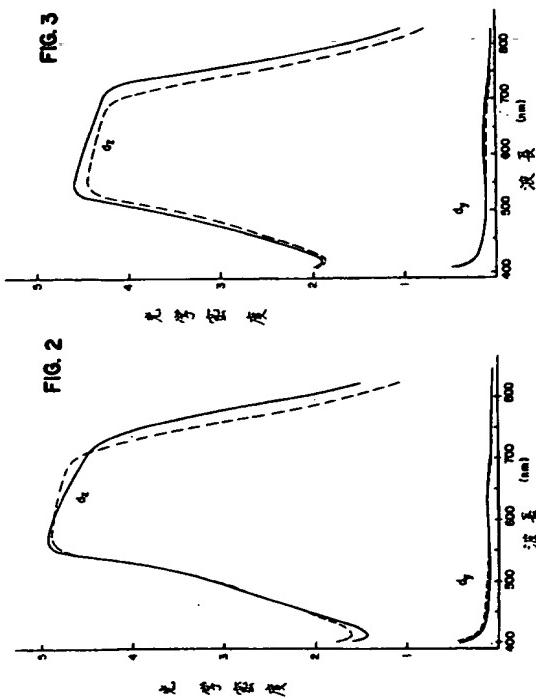


FIG. 2

FIG. 3

特開昭54-16575(7)

